

Citation 5

(19)日本特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-349579

(43)公開日 平成6年(1994)12月22日

(51)Int.Cl.	識別記号	片内登録番号	FI	技術表示箇所
H05B 33/14				
C09K 11/00		C 9159-4H		
	11/56	CPC		
C30B 31/00		8216-4G		
H01L 33/00		D 7376-4M		

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-81622	(71)出願人	592098322 フィリップス エレクトロニクス ネムローゼ フェンノートシャッパ PHILIPS ELECTRONICS NEAMLOZE VENNOOTSH AP オランダ国 5821 パーアー アインドー フェン フルーネヴァウツウェッパ1
(22)出願日	平成6年(1994)4月20日	(72)発明者	ラムシュヴァル バガバ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10562 オッシニンク モーニングサイド コー ト 5
(31)優先権主張番号	08/050693	(74)代理人	弁理士 杉村 晴秀 (外5名) 最終頁に続く
(32)優先日	1993年4月20日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
(34)優先権主張番号	08/051118		
(32)優先日	1993年4月21日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 製造品及びドーパされた粒子

(57)【要約】

【目的】 新しい物質特性を示す量子サイズの粒子を提供することである。

【構成】 量子効果を示すサイズ(&lt;100オングストローム)の、活性体をドーパした半導体ナノ粒子からなるルミネセンス層。これらのナノ粒子は、置合体マトリックス中で成長しドーパされるか、又は沈殿して界面活性剤によって被覆される。

(2)

特開平6-349579

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ドーパントを内部に含んでいる半導体物質の粒子からなる層を備えている製造品であって、前記粒子が100オングストローム以下のサイズを有し、前記ドーパントが発光体の活性体であり、前記粒子が発光体のホストであり、前記層がエレクトロルミネセンス層である、製造品。

【請求項2】 2%以下のドーピング%を有する、100オングストローム以下の半導体物質からなるドーブされた粒子。

【請求項3】 前記ドーブされた粒子がZnSからなる、請求項2記載のドーブされた粒子。

【請求項4】 前記ドーブされた粒子が重合体マトリックス内に配されている、請求項2記載のドーブされた粒子。

【請求項5】 前記重合体マトリックスがポリエチレンオキシドからなる、請求項4記載のドーブされた粒子。

【請求項6】 界面活性剤によってコーティングされている、請求項2記載のドーブされた粒子。

【請求項7】 前記界面活性剤がPMMAからなる、請求項6記載のドーブされた粒子。

【請求項8】 前記粒子が紫外光への露光によって硬化した、請求項6記載のドーブされた粒子。

【請求項9】 請求項2に記載されたドーブされた粒子であって：

(a) ホスト物質の第一の成分を含有する化合物、ドーパントを含有する化合物及びマトリックスを生成する重合体を第一の溶液中に溶解させ；

(b) 前記重合体を乾燥してマトリックスを生成させ；

(c) 前記の溶解された各要素を含有する前記の重合体マトリックスを、第二の溶液に浸漬させ、この第二の溶液が、前記重合体マトリックスを溶解させる能力を有しておらず、しかし前記ホスト物質の第二の成分を含有する化合物を溶解させる能力を有しており；

(d) 前記ホスト物質の第二の成分を含有する化合物を前記第二の溶液中に溶解させて前記重合体マトリックスを適して拡散させ、前記ホスト物質の前記第二の成分を前記化合物から分離させ、前記重合体マトリックス中で前記のドーブされたナノ結晶を成長させ；及び

(e) 前記第二の溶液から前記重合体マトリックスを除去し、このマトリックスを乾燥する工程によって得られた、ドーブされた粒子。

【請求項10】 請求項2に記載されたドーブされた粒子であって：

(a) ホスト物質の第一の成分を含有する有機金属化合物を第一の有機溶液中に溶解させ；

(b) 前記第一の有機溶液中で界面活性剤を溶解させ；

(c) ドーパントを含有する有機金属化合物を、前記第一の有機溶液へと添加し；

(d) 前記ホスト物質の第二の成分を与える化合物を添

加し；及び

(e) 前記界面活性剤によってコーティングされたドーブされた粒子の沈殿を開始させる工程によって得られた、ドーブされた粒子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体物質に関するものであり、特に、量子サイズの活性体ドーブされた半導体粒子からなる層及びこれらの粒子を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 これまで認識されてきたように、半導体粒子の半径が、励起子のボーア半径のそれに近いときには、量子サイズ効果があり、その電子的特性が変化する。I-V曲線のほとんど及び幾つかのI-V及びIV曲線の半導体は、量子サイズ粒子として製造されてきており、これらの物理的性質は、量子サイズ効果を示す。これらの粒子が、この量子サイズ効果からこれらのバンドギャップにおいて変化を示すサイズは、その化合物固有の電子的構造に応じて変化するが、典型的には直径100オングストローム以下のときに現れる。量子サイズ効果を示すためには、これらの粒子が互いに分離されたまま保持されていることも必要であり、もしもこれらの物質の凝集を許すと、各粒子のサイズが小さいにも関わらず、バルクの特性を示す。

【0003】 ドーブされていない量子サイズ粒子は、以前にも幾つかの方法で製造されてきている：溶液内における自然核化作用、基板物質からの不均一成長、ミセル内における成長、溶液内でのキャリア上での成長、スパッタリングチャンバ内での核形成及びレーザーアブレーション。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、新しい物質特性を示す量子サイズの粒子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 量子サイズの半導体ホスト材料に活性体原子をドーブすると、新しい物質特性を示すことを見いだした。

【0006】 量子的閉じ込め作用を示すのに十分に小さい半導体粒子を製造し、これらにルミネセンス活性体原子をドーブすることによって（「ドーブされたナノ結晶」と呼ぶ）、化学的に同一のバルク物質の光学的性質及び量子閉じ込めホスト物質単体とは異なる新しい光学的性質を製造することができる。活性体がドーブされた量子閉じ込めホスト物質（ZnS:Mn）を製造すると、この活性体の励起波長に青色シフト（波長が短い方へのシフト）が見られた。また、これらの系は、バルク（ZnS:Mn）発光体と比較して、効率及び明度と共に発光体崩壊の時間に劇的な減少が見られた。これらの

(3)

特開平6-349579

3

新しい物質の特性は、光学特性に基本的な変化を示しており、これは、これらの物性を示す、製造された初めての物質である。

【0007】また、本発明は、この物質を製造する方法に関するものであり、(フラットパネル)陰極線管用の励起電圧の減少のような、他の特異な物性に関するものである。

【0008】この出願に記載された概念及び物質に基づいた新しい物質の可能な用途には、

—陰極線管及び光に使用するルミネセンス発光体  
—エレクトロルミネセンスディスプレイ用の薄膜  
—レーザー用発光体

—光電変換素子及び表示用のルミネセンス活性体及び酸欠粒子の使用

—フラットな陰極線管用の低電圧発光体

—医療診断用の探検が含まれる。

【0009】また、本発明は、量子サイズのドーパされた半導体粒子を製造する方法を提供するものである。この方法は、ドーパされた量子サイズの半導体粒子を高圧で製造するための、比較的簡単なアプローチを提供する点で、特に有利である。更に、こうして製造された粒子を、集合体マトリックス内へと分散することができ、これらのドーパされた粒子を生成する反応が、この集合体マトリックス内でも起こる。この後、この集合体マトリックスが、このドーパされた粒子を、互いに分離した状態で保持し、これにより、これらの量子的、物理的効果が、凝集なしに保持される。

【0010】沈殿した粒子内で量子的閉じ込めのためにこの分離を保持するには、また、これらの粒子の表面をコーティングして凝集への障壁を与えるような物質を添加することも好ましい。これらの分子は、通常、表面の活性剤—界面活性剤と呼ばれる。

【0011】本発明の系における界面活性剤の要件を、簡単に述べる。

1. 炭化水素溶液に、可溶性でなければならない。
2. ZnSをドーパ又は生成する化学的反応に、加わってはならない。
3. このホストマトリックス (例えばZnS) の吸収エッジよりも下に、紫外吸収を有していなければならない。この要件は、長波長及び非光学的用途においては、無視することができる。

【0012】この紫外吸収により、既知の界面活性剤はほとんど排除されるが、しかし、使用しうる分子が多く存在するものと考えられる。本発明において好ましく使用される界面活性剤は、ポリ (メチル メタクリレート) (PMMA) 及びその単量体であるメタクリル酸である。PMMAは、界面活性剤として研究されてきており、酸化物質面に対して、物理的吸着 (熱力学的に駆動されている) 及び化学的吸着 (集合体中のC=O基との水素結合) の双方を示した。

4

【0013】本発明によって製造されるドーパされたナノ結晶は、室温で製造した膜としては、比較的高いルミネセンス効率を有している。通常は、エレクトロルミネセンス装置において使用されるバルクZnS:Mnからなる薄膜は、350℃を超える温度で製造したときに、高い効率をもたらす。発光体粉末に対しては、この温度は、しばしば1000℃もの高温である。しかし、処理温度が高いと、量子サイズの粒子の形状が変化し、これらの特性が破壊されうる。また、新規なドーパされたナノ結晶は、対応するバルク物質において観察されるものよりも、はるかに速く (ルミネセンス崩壊時間が短い) 光を放出する。ナノ結晶においてこのようにルミネセンス崩壊時間が短いことにより、スピードが重要な用途に対しては、即ち、次世代テレビジョン及びディスプレイの高速発光体に対しては、バルク材料に対して有利である。こうした特性は、以前には観測されていなかったものと信じられる。

【0014】

【実施例】本発明を一層良く理解できるようにするために、図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。下記に、(マンガンを)ドーパされた酸化亜鉛の量子サイズ粒子を製造する方法の各工程を説明する。この方法は、酸化亜鉛及び酸化マンガンを水中に室温で溶解させる工程1で始まる。この工程において、ホストの成分の1つを含有する化合物と、ドーパントを含有する化合物とを、適当な溶媒中へと、この場合には水中へと、室温で溶解させる。ここで使用した量は、0.09グラムの酸化亜鉛と0.01グラムの酸化マンガンを、30mlの蒸留した脱イオン水中に溶解しており、従って $2.2 \times 10^{-3} \text{M}$  (mol/リットル) のZnCl<sub>2</sub>及び $2.7 \times 10^{-4} \text{M}$ のMnCl<sub>2</sub>の濃度に希釈された溶液である。工程2においては、この溶解された溶液に対して、1.35グラムのポリエチレンオキシド (—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—)。粉末 (PEO) (平均分子量200,000) を加える。この溶液を数時間攪拌し、このポリエチレンオキシドを完全に溶解させた。その後、工程3において、この溶解した溶液を、ガラス板の形状の平坦な表面上へと流した。工程4において、このように流した溶液を、窒素を流しながら乾燥した。この乾燥工程4を、空気下に実施することができるが、しかし、窒素を流すことにより、この工程が加速され、PEOの結晶化の防止が助けられる。この乾燥が完了した後、工程5において、(約1mmの厚さの) 膜をガラス板から剥離させ、適当な寸法のクーポンへと切断し、両面について乾燥させた。

【0015】この後、このクーポンを、再び室温で、工程6において、硫黄含有化合物を溶解し、このPEOマトリックスを溶解しないような溶媒の反応溶液内に配置されるように準備する。適当な溶媒は、炭化水素溶媒のシクロヘキサン (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) である。この硫黄担持化合

(4)

特開平6-849579

5

物は、ヘキサメチルジシルチアン (hexamethyldisilthian) S (Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> S) であり、シクロヘキササン中に溶解するであろうし、PEOマトリックスを通して拡散してその硫酸を容易に分解させるであろう。この反応がゆっくりと進行し、ドーブされた粒子がPEOマトリックス中で成長するのにつれて、何日又は何週もの間、工程6の溶液中にこのクーポンを残留させる。この反応が進行して、量子サイズのマンガンがドーブされた酸化亜鉛粒子を成長させる。ヘキサメチルジシルチアンの代わりとして、硫化水素ガス (H<sub>2</sub>S) を、シクロヘキササン中へとバブルすることができる。この反応が完了した後、工程7において、このクーポンを除去し、窒素を流しながら乾燥する。このクーポンはそのまま残留するが、しかしその重合体マトリックス中に、0.5—1.0%のMnのドーピング%を有する、約20—100オングストロームのマンガンがドーブされた酸化亜鉛粒子を含んでいる。このポリエチレンマトリックスは、この粒子が相互に凝集して量子効果を失わせるのを、防止するように働く。

【0016】ナノ結晶中へとルミネセンス発光ドーバントを含有させると、ドーバントの特徴的な放出と高いルミネセンス効率とがもたらされる。例えば、ZnS中のMnは、黄褐色の放出を有しており、一方、ZnS中にドーブされたTbは、緑色を放出する。MnがドーブされたZnSの黄褐色の放出を得るためには、ZnS:Mn粒子を含有する膜を、300nmの波長によって励起させる。しかし、もし検出器を黄褐色の波長に保持し、励起光の波長を変化させたときには、Mn<sup>2+</sup> 活性体による緑色の放出が、励起光のエネルギーがZnS粒子のバンドギャップエネルギーに近づくときに、ピークを付ける。外部の不純物と関連する放出を使用したルミネセンスの監視方法を、ホトルミネセンス励起法 (PLE法) と呼ぶ。例えば、バルクZnSのバンドギャップは、約339nmであり、PLE測定から、得られたバンドギャップは340nmである。ナノサイズの粒子と同様に、このバンドギャップエネルギーは、約310nmに上昇し、励起のピーク (PLEのピーク) は、309nmである。このようにPLEを測定する簡単な技術によって、このナノ結晶のバンドギャップを得ることができる。これにより、全ルミネセンス強度への個々のサイズの粒子の寄与を、区別することができる。このバンドギャップが得られる他に、MnイオンがZnSナノ結晶の欠くことができない部分であることを、示すことができる。なぜなら、Mnイオンは、ZnSバンドギャップを介してのみ励起されるからである。ナノ結晶においては、バンドギャップがサイズに依存するので、PLE技術がこれらのサイズ及びサイズの分布を得るのに、有用である。

【0017】図1は、時間 (即ち、クーポンが反応溶液中に残留する時間の長さ) を変更して成長させた、ドー

6

ブされたナノ粒子について、波長 (nm) に対して紫外 (UV) 吸収Aをプロットしたグラフである。グラフから判るように、反応していない溶媒 (曲線a) は、目的とする波長を通してピークを示していない。6日間の成長 (曲線b) により、261nmのピークが見られ、86日間の成長の後 (曲線d)、277nmのピークが見られる。曲線c (21日) は、この間にある。この結果が示すように、粒子が反応溶液中に残留するのにつれて、バンドギャップが狭くなり、粒子のサイズが増大する。従って、これらの粒子のサイズは、反応時間によって容易に調整することができる。むしろ、もしこのサイズが大きすぎるようになると、この量子効果は、消滅するか、無視できるようになるであろう。

【0018】図2は、Mn<sup>2+</sup> に対するホトルミネセンス励起 (I) (任意単位) 対波長λ (nm) のグラフであり、再び反応溶液内における時間の関数が増加するのにつれて長波長のピークへと向かってシフトするのが見られ、これは反応が進行するのにつれて、ドーブされたナノ結晶のサイズが増大することを示している。

【0019】この反応においては、硝酸亜鉛、硝酸マンガンのような硝酸塩及び特定の選ばれた酢酸塩を、適当な溶媒中で使用することができる。他の多くの溶媒を、上記した方法において、蒸留水に置き換えることができる。ただ必要なことは、この溶媒が、ホストの第一の成分を含有する化学的化合物、ドーバントを含有する化合物及びPEOの双方を溶解しうることである。適当な代替溶媒は、アルコール及びメチルエチルケトンである。水中に溶解されたPEOの分子量及び濃度は、程度には重要ではない。ただ必要なことは、これらのパラメータを調整することによって、このPEOが乾燥し、PEOをクーポン中で剥離して反応溶液中に配置できるようにすることである。

【0020】酸化亜鉛のマンガンのドーピングに加えて、本方法は、酸化亜鉛にテルビウムをドーブするのにも適しており、この出発成分をTbCl<sub>3</sub>に変更する。更に、また、他の半導体ホスト物質を製造し、適当な活性体をドーブすることができる。こうしたホスト物質は、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、硫化カドミウム (CdS) 及びセレン化カドミウム (CdSe) もまた、類似の反応において使用することができる。最後に、銅、銀、タリウム、セリウム、クロム、チタン及び他の希土類元素のようなドーバントを、使用することができる。

【0021】他の方法を下記に示す。工程aにおける出発溶液が、トルエン (無水、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>、CAS番号108-88-3) 中に溶解された純粋なジエチル亜鉛 ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn、CAS番号557-20-0) を含有しており、この結果、亜鉛の最終反応濃度は5×10<sup>-3</sup>Mである。また、このジエチル亜鉛は、グリニヤ (Grignard) 反応によって得ることができる。界

(5)

特開平8-349579

7  
 面活性剤であるポリ(メチル メタクリレート) (平均分子量粉末、約145,000) [H: C=C (CH<sub>3</sub>) (COOCH<sub>3</sub>)]、CAS番号[9011-14-7] 0.28gを20mlのトルエン中に溶解したものを、工程bにおいてジエチル亜鉛溶液中へと加える。このPMMAが溶解するには約12~18時間必要である。

10  
 【0022】別に、このジエチルマンガンは、1.3mlの塩化マンガン(MnCl<sub>2</sub>、CAS番号[7773-01-5] (0.122gを17mlのテトラヒドロフランに工程cにおいて溶解した)) (無水、C: H<sub>2</sub> O、CAS番号[109-99-9])を、10mlの塩化エチルマグネシウム(テトラヒドロフラン中の2.0M溶液、C: H<sub>2</sub> MgCl<sub>2</sub>、CAS番号[2386-64-3]) (工程dにおいてテトラヒドロフラン中に1:100で希釈した)とグリニヤ反応させることによって、製造した。このマンガンの塩は、もしすべての塩化マンガンがジエチルマンガンに変換され、すべてがZnS中に包含されるとすれば、約10atomic%に相当するであろう。化学量論的に過剰の塩化エチルマグネシウムを使用して、工程eにおいてこの反応を促進し、完了させる。この反応生成物の色は橙色であるが、しかし時間と共に褐色に変化する。ジエチルマンガンが分解するからである。

20  
 【0023】工程fで他の別個の反応においては、硫化水素ガス(H<sub>2</sub>S、ガス、CAS番号[7783-06-4])を、23.72mlのトルエンを通して約5分間バブルし、次いで停止する。この時間は、溶解すべき硫化水素の室温平衡濃度(20℃において約6.32×10<sup>-4</sup>mol/ml)に十分であると考えられる。これにより、1×10<sup>-4</sup>Mの反応に対する硫黄の最終濃度が得られる。H<sub>2</sub>Sを反応へとバブルしてはならないことに注意する。この反応へとH<sub>2</sub>Sを直接にバブルすると、気体/液体界面で気泡の上に非量子サイズ粒子が生成しうるからである。ジエチル亜鉛及びPMMAの前記溶液に対してジエチルマンガン溶液を添加した後に、溶解された硫化水素もまた工程fにおいて添加したときに、工程gにおいて沈殿が即座に生成した。この反応においては、明白に、最初は反応装置に取り付けられた気泡発生器からガスの発生が観察され(おそらくエチレン)、第二に粒子が凝集して光を散乱するのに十分な大きさの群れとなった結果、液体内が透明から半透明へと変化した。この沈殿した粒子は、0.5~1.0%のドーパント濃度のPMMAによってコーティングされた、量子サイズ(<100オングストローム)のZnS:Mnである。この沈殿の後に、これらの粒子を、粒子から反応剤生成物を除去するのに適したあらゆる溶媒の中で洗浄することができる。工程hにおいて、カプセル化された粒子を、紫外線(UV)に露光することによって硬化させる。

8  
 【0024】この物質の他の特長特徴は、界面活性剤の作用であり、光の放出によって界面活性剤を紫外線硬化させることである。沈殿した粒子を紫外光(300nm)に対して数分間露光させたときに、この明るさが目に見えて向上した。図3が示すところでは、露光の後に、他のすべての実験条件を同じに保持したときに、橙色の放出の強度I(任意単位)が向上する(曲線A:硬化なし;曲線B:1.25時間硬化;曲線C:3.25時間硬化)。この試料が示すところでは、時間と共に向上の度合いが減少している。バルクのZnS:Mn試料を、トルエン中で上記と同じ界面活性剤によってコーティングし、定着させ、かつ乾燥した後に、同様に試験した。対照的に、露光時間と共に、バルクZnS:Mnのルミネセンスの強度が減少する。

【0025】また、ZnS量子サイズ粒子をマンガンによってドーブし、界面活性剤としてポリ(メチル メタクリレート)重合体の代わりにメタクリル酸(H: C=C (CH<sub>3</sub>) COOH、CAS番号[79-41-4])を使用した試料においても、これらの特性が観測され、これらの特性は、中(145,000)及び低(12,000)分子量ポリ(メチル メタクリレート)の双方の前記試料において示されている。

30  
 【0026】紫外線(UV)硬化の原因及びなぜそれがバルク及びナノメーターサイズ粒子において異なっているのかは、良く理解されていない。この界面活性剤の紫外線による硬化は、単量体の重合、この重合体内の架橋の増大のような物理的変化を引き起こし、これが粒子上の末端化学的部位のパッシベーションをもたらす。通常の予想によれば、硬化によって分子量が增大すると、バルクZnS:Mn粉末において見られるように、界面活性剤の吸収の増大及び光の放出量の減少がもたらされる。UV硬化が、光重合によってナノ結晶の表面パッシベーションをもたらしているものと考えられる。こうした光放出量の増大は、おそらく、この表面に関連した非放射型プロセスの減少に関係している。他の界面活性剤又は純粋に化学的な処理によってこの効果を再現することが可能である。

40  
 【0027】本方法によって製造したナノ粒子は、界面活性剤のコーティングを合わせて、サイズが20~100オングストロームのドーブされた半導体粒子からなる。このコーティングの厚さは、使用した界面活性剤の物理的性質に依存しており、メタクリル酸が、もっとも薄いコーティングをもたらす(約10オングストローム)、PMMAが、使用するタイプに依存して、より厚いコーティング(10オングストロームより大きい)をもたらす。これらの粒子は、約0.1~2.0%ドーブされており、より好ましくは0.5~1.0%のドーパントを含んでいる。ナノ結晶のナノ結晶性粒子の特性と、バルク(非量子サイズ)のドーブされた半導体粉末の特性とを比較すると、次の通りである。

(6)

特開平6-349579

9

10

[0028]

\* \* [表1]

MnをドーブしたZnS	処理温度	Mnの濃度	外部量子効率	再結合崩壊時間
ナノ結晶	室温	0.5 ~ 1.0 %	18 %	9 nsec
バルク	1100 °C	1.0 ~ 2.0 %	< 20 %	1.7 msec

【0029】最初に、表からわかるように、ドーブされたナノ結晶は、バルクに匹敵する効率を有しており、しかもドーブされたナノ結晶が室温で処理されている一方、バルク試料は1000℃を越える温度でアニールされている。第二に、このサイズ管理（約33オングストローム）においては、ナノ結晶内の原子のパーセンテージの多くは、非放射性的な再結合に寄与する表面原子であり、これにもかかわらず、これらのナノ結晶におけるルミネセンス効率は高い。効率が前記の非放射性的な表面再結合によって通常は相殺されるであろうときに、ドーブされたナノ結晶の効率が高いのは、カプセル化されたドーブ半導体に固有の特性であり、未だ完全に理解されていない。

【0030】図4は、本発明のドーブされたナノ粒子のルミネセンス崩壊特性を示す。この試験においては、これらの粒子がレーザー光の短いパルスによって示されており、活性体原子（ドーパント）の放出の特性波長で、反応時に時間と共に放出される光の強度I（任意単位）を、時間に対して測定した。図4に示すように、この強度のピークの大部分は、僅かに数ナノ秒（ $< 1 \times 10^{-9}$ 秒）の間にある。このナノ結晶と化学的に同一の非量子サイズ粉末に対する同様の反応は、ほぼミリ秒である（ $1.7 \times 10^{-3}$ 秒）。言い換えると、このナノ結晶の崩壊時間は、バルク物質に対して、10,000~100,000倍速い。

【0031】本出願において記載してきた物質は、出発化合物及びこれらの濃度を変更することによって、向上させることができる。記載した試料と類似の化学系を有する試料は、透過型電子顕微鏡によって研究すると、サイズが約85オングストロームであるが、しかし均一沈殿によって製造した最良のものは約33オングストロームであり、従ってサイズの減少及び量子閉じ込め効果の向上という改善が可能である。工程eにおいてジエチルマンガンを生成するグリニヤ交換反応は、この溶液に対して不所望の残留副生成物をもたらす。実験において示したように、このPMAは、この界面活性剤の量子閉じ込め効果を依然として保持しながら、低分子重量化合物によって置換することができ、メタクリル酸単量体によってさえも置換することができる。また、上記した

条件に適合する他の界面活性剤が、ここで実施したよりも更に有効でありうることは、明白である。

【0032】硫化亜鉛のマンガンドーピングに加えて、また、本方法は、硫化亜鉛にテルビウムをドーピングするのに適しており、このグリニヤ反応の出発成分は、TbCl<sub>3</sub>に変更する。更に、他の半導体ホスト物質も製造することができ、適当な活性体をドーブすることができる。こうしたホスト物質は、セレン化亜鉛（ZnSe）、テルル化亜鉛（ZnTe）、硫化カドミウム（CdS）及びセレン化カドミウム（CdSe）であってよく、また同様の反応において製造できる。これらの原子を含有する有機金属化合物は、容易に入手することができる。又はグリニヤ反応又は他の反応によって製造することができる。最後に、銅、銀、タリウム、セリウム、クロム、チタン、希土類及び他の原子のようなドーパントを使用することができる。

【0033】前記反応で使った有機溶媒は、トルエンである。しかし、他の純粋な炭化水素溶媒の多くもまた、使用することができる。こうした適当な溶媒は、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びその他である。グリニヤ反応において溶媒として使用したTHF及び他の有機溶媒も、使用することができる。しかし、THFは、グリニヤ反応を促進する上で特に有効であることが知られており、また他の反応において使用されるトルエン内に可溶性である。上記した装置及び方法の工程は、単に本発明の原理を説明するためのものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従って製造したドーブされたナノ粒子についての紫外吸収A対波長入を示すグラフである。

【図2】このドーブされたナノ粒子についての、ドーパント発光のホトルミネセンスの強度I対波長入を示すグラフである。

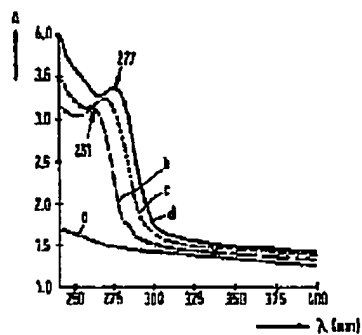
【図3】カプセル化されたドーブナノ粒子のルミネセンスの強度Iに対する、UV硬化の作用を示すグラフである。

【図4】カプセル化されたドーブナノ粒子のルミネセンス崩壊を示すグラフである。

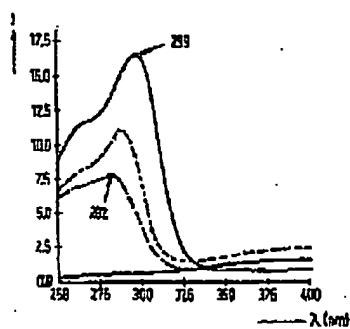
(7)

特開平6-349579

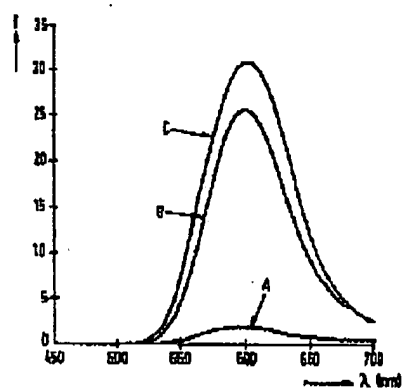
【図1】



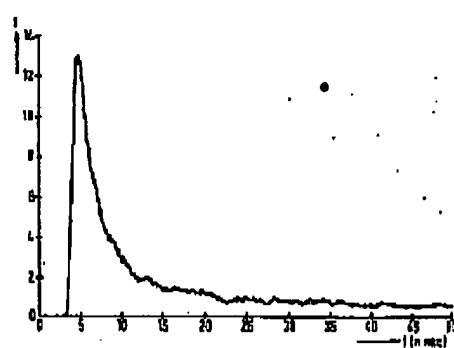
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. \*

// F 21 K 2/00

識別記号

庁内整理番号

7137-3K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 デニス ギャラガー

アメリカ合衆国 コネチカット州 08907

スタンフォード ミニベイル ロード

71

(72)発明者 ジャクリーン ラクツ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 10562

オッシング クロトン ロード 97